

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6131406号
(P6131406)

(45) 発行日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年4月28日(2017.4.28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 35/32 (2006.01)	HO 1 L 35/32 A
GO 1 N 25/20 (2006.01)	GO 1 N 25/20 C
	GO 1 N 25/20 J

請求項の数 11 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-529544 (P2014-529544)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成25年8月7日(2013.8.7)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/071437</p> <p>(87) 国際公開番号 W02014/024945</p> <p>(87) 国際公開日 平成26年2月13日(2014.2.13)</p> <p>審査請求日 平成28年6月14日(2016.6.14)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2012-174754 (P2012-174754)</p> <p>(32) 優先日 平成24年8月7日(2012.8.7)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(出願人による申告)平成22~24年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果最速展開支援事業フィージビリティスタディステージ探索タイプに係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(73) 特許権者 504255685 国立大学法人京都工芸繊維大学 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地</p> <p>(74) 代理人 100137486 弁理士 大西 雅直</p> <p>(72) 発明者 八尾 晴彦 京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大学法人京都工芸繊維大学内</p> <p>審査官 安田 雅彦</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱量計および熱量計の設計方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、

前記熱電モジュールを、一对のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、

前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および当該熱電素子の対数nを、当該L/A比が 6 mm^{-1} 以上、対数nが4以上の範囲でかつ、L/A比と対数nに依存する熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス K_M と、熱浴と熱電モジュールの相関に依存する伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス K_A とが $K_M > K_A$ となるように設定したことを特徴とする熱量計。

【請求項2】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、

前記熱電モジュールを、一对のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モ

ジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、

前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子の L/A 比 (L :長さ、 A :断面積) および当該熱電素子の対数 n を、当該 L/A 比が 6 mm^{-1} 以上、対数 n が 4 以上の範囲でかつ、 L/A 比と対数 n に依存する熱電モジュール 1 個の電気抵抗 R_M 、熱電モジュールの数 x 、前記超低雑音増幅器の等価雑音抵抗 R_A 、導線の抵抗 R_W との間に、

$$x R_M \leq R_A - R_W$$

の関係が成立するように、 L/A 比および対数 n を設定したことを特徴とする熱量計。

【請求項 3】

熱流分解能が、所定の対数 n の下で L/A 比を変化させていったときの飽和値の 50 倍 ~ 10 倍以内となるように、当該 L/A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の熱量計。

10

【請求項 4】

熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を 10 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の熱量計。

【請求項 5】

熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を 5 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の熱量計。

【請求項 6】

熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を 1 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の熱量計。

20

【請求項 7】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子の L/A 比 (L :長さ、 A :断面積) および対数 n を変数として熱流分解能 (= 雑音 / 熱量計感度) の関数を定義し、この関数に基づいて L/A 比と対数 n を選択することを特徴とする熱量計の設計方法。

30

【請求項 8】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

x : 熱電モジュールの数

A_P : P 型熱電素子の断面積

L_P : P 型熱電素子の長さ

A_N : N 型熱電素子の断面積

L_N : N 型熱電素子の長さ

ρ_P : P 型熱電素子の電気抵抗率

ρ_N : N 型熱電素子の電気抵抗率

n : 熱電モジュールを構成する熱電素子の対数

R_M : 熱電モジュール 1 個の電気抵抗

T_M : 熱電モジュールの絶対温度

R_W : 熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗

T_W : 導線の絶対温度

R_A : 増幅器の等価雑音抵抗

T_A : 標準雑音温度

k : ボルツマン定数

f : 測定する周波数帯域幅

40

50

ρ_P : P型熱電素子の熱伝導率
 ρ_N : N型熱電素子の熱伝導率
 S (V/K) : 熱電材料のゼーベック係数
 K_M (W/K) : (n対の熱電素子で構成された)熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス
 K_A (W/K) : 伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス
 とした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M \pi \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

10

に基づいて、L/A比と対数nを選択することを特徴とする請求項7に記載の熱量計の設計方法。

【請求項9】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を10nW以下となるようにL/A比と対数nを選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【請求項10】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を5nW以下となるようにL/A比と対数nを選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

20

【請求項11】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を1nW以下となるようにL/A比と対数nを選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、試料の熱量を測定する際の熱流分解能を飛躍的に高めることに資する熱量計および熱量計の設計方法に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

物質の状態変化には熱の出入りが必ず伴うので、熱量計による熱分析は、融解、結晶化などの相転移やガラス転移、熱硬化の他、純度、相溶性などのあらゆる現象を対象とすることが可能であり、高分子、液晶などの有機材料、金属、ガラス、セラミックなどの無機材料、医薬品、食品、化粧品などの分析法として広く普及している。熱分析に用いられる代表的な熱量計は示差走査熱量計(differential scanning calorimeter, DSC)である。

【0003】

示差走査熱量計(DSC)は、温度を走査しながら、試料と基準物質の熱の出入りの差を測定し、試料の状態変化による吸発熱を測定する装置である。DSCには熱流束型と入力補償型の2種類がある。熱流束DSCは、温度を走査しながら、試料および基準物質の温度差を時間(または温度)に対して記録する方法である。入力補償(熱補償)DSCは、温度を走査しながら、試料と基準物質の温度差を打ち消すように試料と基準物質に熱流を供給し、この供給熱流の差を記録する方法である。

40

【0004】

図16は、現在広く利用されている熱流束DSCの装置構成を示している。この手法は温度制御された熱浴103を持ち、その中の対称位置に試料Xと基準物質Yを設置する。熱浴103と試料Xおよび熱浴103と基準物質Yの間に熱抵抗体104を設け、熱抵抗体104の定まった場所で温度差を検知する。試料Xおよび基準物質Yへの熱の出入りは熱抵抗体104を介して行われる。熱浴103の温度はコンピュータ110から指令を受

50

けた温度制御部 111 がヒーター駆動部 112 を制御することによって管理される。熱浴 103 - 試料 X 間、及び熱浴 103 - 基準物質 Y 間に流れる熱流の差は検知している温度差に比例する。この温度差を温度電圧変換素子（熱電対、サーモパイルなど）を用いた温度検出体 105 で検知して熱起電力差（DSC 信号）として出力し、増幅器 106 を経て温度記録部 107 や温度差記録部 108 に入力する。DSC 信号は、例えば熱容量が既知のサファイアなどの標準物質を試料 X として校正し、1 W の熱流差に対して何 V の熱起電力差が発生するかという装置定数（V/W）を求めて、熱流（W）に換算する。この装置定数は熱量計感度（calorimetric sensitivity）とも呼ばれるので、本明細書では熱量計感度と呼ぶことにする。こうして熱流に換算した DSC 信号を時間で積分することで、試料を出入りする熱量（J）が求まる。

10

【0005】

熱抵抗体 104 と温度検出体 105 は一体として、熱流束センサーまたは熱流センサーと呼ばれている。熱流束は単位時間、単位面積あたりに流れる熱量（ $W/m^2 = J/s \cdot m^2$ ）であり、熱流は単位時間あたりに流れる熱量（ $W = J/s$ ）であるので、2つは異なる物理量である。実際に測定されるのは熱流なので、本明細書では熱流センサーと呼ぶことにする。

【0006】

以上が示差走査熱量計の一般的な構成及び原理であるが、このような示差走査熱量計の分野において、熱流センサーとして熱電対ではなくて半導体熱電素子や熱電モジュール（ペルチェ素子、サーモモジュールとも呼ばれる）を使うことによって高感度にしたものとして特許文献 1、2 に示す公知技術などが知られている。また、熱電素子として特許文献 3 に示す公知技術などがある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開昭 50 - 66282 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 20509 号公報

【特許文献 3】JP WO 2006 / 043514 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

近年になって、蛋白質の熱力学的安定性などのバイオ領域での研究、高分子、医薬品などの種々の研究分野および産業分野で、従来の熱量計よりも更に高分解能、例えば 10 nW（ナノワット）オーダー以下の微小熱流が測定できる熱量計に対する要望がますます強くなりつつある。

【0009】

このような実情に鑑みると、特許文献 1 のものは、試料容器と基準物質容器に、それぞれ N 型半導体熱電素子の一端を固着し、これらの半導体熱電素子の他端を金属板に固着して、二つの半導体熱電素子の熱起電力の差を測定し、二つの試料容器の温度差を検出するように構成することで、160 $\mu V/K$ という熱起電力を得ているものの、このものは示差走査熱量計の原理的な構成を開示したに過ぎず、10 nW オーダー以下の微小熱流の測定を追求したものとは言い難い。

40

【0010】

また、特許文献 2 のものは、熱流の分解能を高めるための第 1 の対策として温度制御を多段にして加熱・冷却制御方法を改善し、第 2 の対策として熱流束センサーとサーモモジュールとの間の熱的距離を最適化し、第 3 の対策として熱流束センサーに半導体熱電素子を用いるとともに第 1 の半導体熱電素子と第 2 の半導体熱電素子の熱起電力の差を検出するようにし、これら 3 つの対策を通じて、 ± 5 つまり 10 nW オーダーの熱量まで測定できる熱量計を提案している。しかしながら、半導体熱電素子自体を最適化するといった発想は全くなく、10 nW ワット以下の分解能を有する熱量計を実現するまでには至ってい

50

ない。

【 0 0 1 1 】

一方、特許文献3のものは、異なるゼーベック係数を有する第1導電部材と第2導電部材の一端から他端への熱伝導をより少なくするため、夫々の長さ方向の中間部分の断面積をその両端部分の断面積より小さくすることにより中間部分の熱伝導度を両端部分の熱伝導度より小さく設定し、或いは、断面積を小さく設定する代わりに、前記導電部材の中間部分を複数に分割して断面の形状を変えるか、中間部分の材質を両端部分の材質より熱伝導度の小さいアモルファスシリコンなどを用いて形成することで、ペルチェ・ゼーベック素子の加熱側とその反対側の温度差が長時間所定の温度差を維持できるような高機能型ペルチェ/ゼーベック素子とその製造方法を提供している。このゼーベック素子を熱量計に用いることが考えられるが、中間部分の熱抵抗を大きくすると電気抵抗も大きくなるので、中間部分を形成していない熱電素子より小さな電流しか流せず、中間部分を形成していない最大電流値の小さい熱電素子を用いるのと変わらない。また、中間部分を形成していると機械的に弱くなり、構造が複雑になるため製造し難い。微小な熱流の測定のために熱電素子の形状や構造を最適化することに着眼しているとも言い難い。

10

【 0 0 1 2 】

現状の示差走査熱量計を総括すると、構成要素や形状が一般化されており、そのような一般化された仕様では、精々100nWまでの熱流分解能の測定が限界である。その原因として、熱流センサーの熱量計感度が低いことが考えられる。

【 0 0 1 3 】

このような低分解能の熱量計を用いて例えば蛋白質などの微小な熱異常を捉えようとした場合、温度走査の速度を速くしてDSC信号を大きくすることも考えられなくもない。しかしながら、走査速度を速くすると温度分解能が低下して、温度や熱異常の形が変わってしまうため、結果的に精度の高い解析が行えない。

20

【 0 0 1 4 】

熱流センサーとして熱電モジュールを用いた示差走査熱量計においても、信号電圧は熱電対やサーモパイルを用いた装置よりも大きな値が得られるが、現存する熱量計は熱電冷却用に設計された市販の小型熱電モジュールを形状や大きさなどを含めてそのまま用いているだけであって、熱流測定のために最適化するという発想は全くなく、熱流分解能は10~50nW程度以上留まっているため、精密な解析を行える程度に性能が十分に追求されているわけではない。

30

【 0 0 1 5 】

そこで本発明は、熱電モジュールの熱流センサーとしての性能を極限まで追求するため、熱電モジュール自体の最適化を図ることを試みる。検討を重ねた結果、熱量計感度は熱電素子の対数 n に比例して高くなると一般的には思われがちであるが、熱電モジュールの熱コンダクタンス K_M が気体などの熱電素子以外による熱コンダクタンス K_A より十分大きいときは熱量計感度は変わらないこと、熱量計感度を高くするために熱電素子の長さ L と面積 A の比 L/A を大きくして、熱コンダクタンス K_M が熱コンダクタンス K_A より小さくなると熱量計感度は飽和すること、 L/A 比を大きくし過ぎると熱流分解能は低下すること、熱コンダクタンス K_A は対流などにより変動するので、熱コンダクタンス K_M は熱コンダクタンス K_A より大きい方がよいなどを新たに知見するに至った。

40

【 0 0 1 6 】

以上を踏まえて本発明は、熱量計の分解能をより一層高めるために、熱量計に適した熱電モジュールの条件を検討し、示差走査熱量計を始めとして10nW以下の熱流の分解能を持つ熱量計およびその実現に資する熱量計の設計方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明は、かかる目的を達成するために、次のような手段を講じたものである。

【 0 0 1 8 】

50

すなわち、第1の発明に係る熱量計は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、前記熱電モジュールを、一对のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および当該熱電素子の対数nを、当該L/A比が 6 mm^{-1} 以上、対数nが4以上の範囲でかつ、L/A比と対数nに依存する熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス K_M と、熱浴と熱電モジュールの相関に依存する伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス K_A とが $K_M > K_A$ となるように設定したことを特徴とする。

10

【0019】

このような構成を通じて、L/A比および対数nを設定することにより、熱電モジュールの熱量計感度と雑音で表わされる熱流分解能を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

【0020】

また、第2の発明に係る熱量計は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、前記熱電モジュールを、一对のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および当該熱電素子の対数nを、当該L/A比が 6 mm^{-1} 以上、対数nが4以上の範囲でかつ、L/A比と対数nに依存する熱電モジュール1個の電気抵抗 R_M 、熱電モジュールの数 x 、前記超低雑音増幅器の等価雑音抵抗 R_A 、導線の抵抗 R_W との間に、 $x R_M > R_A + R_W$ の関係が成立するように、L/A比および対数nを設定したことを特徴とする。

20

【0021】

このような構成によってL/A比および対数nを設定することによっても、熱電モジュールの熱量計感度と雑音で表わされる熱流分解能を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

30

【0022】

或いは、熱流分解能を劣化させずに熱電モジュールの強度などを考慮した適切な設計を行うためには、熱流分解能が、所定の対数nの下でL/A比を変化させていったときの飽和値の50倍~10倍以内となるように、当該L/A比と対数nを選択していることが好ましい。

【0023】

以上において、少なくとも熱流分解能(雑音/熱量計感度)を 10 nW 以下となるようにL/A比と対数nを選択していることが好ましい。

40

【0024】

或いは、熱流分解能(雑音/熱量計感度)を 5 nW 以下となるようにL/A比と対数nを選択していることがより好ましい。

【0025】

或いは、熱流分解能(雑音/熱量計感度)を 1 nW 以下となるようにL/A比と対数nを選択していることがさらに好ましい。

【0026】

一方、本発明に係る熱量計の設計方法は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するに

50

あたり、図 1 に示すように、当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス K_A 、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス K_A 、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子の L/A 比 (L :長さ、 A :断面積) および対数 n を変数として熱流分解能の関数 $F(L/A, n)$ (=雑音/熱量計感度) を定義し、この関数に基づいて、熱流分解能が 10 nW 以下の所要の値となるように L/A 比と対数 n を選択することを特徴とする。

【0027】

このような方法によれば、熱量計の熱流分解能を限界まで小さくする上で無視できなくなる熱コンダクタンス K_A や熱雑音の影響を加味して、半導体素子の L/A 比 (L :長さ、 A :断面積) および対数 n と、熱流分解能を適切に関連づけることができるので、装置構成や形状が変化した場合にも、所定の熱流分解能が得られるような L/A 比および対数 n を簡単、適切に選択することが可能となる。

【0028】

具体的な実施の態様としては、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

- x : 熱電モジュールの数
- A_P : P型熱電素子の断面積
- L_P : P型熱電素子の長さ
- A_N : N型熱電素子の断面積
- L_N : N型熱電素子の長さ
- ρ_P : P型半導体の電気抵抗率
- ρ_N : N型半導体の電気抵抗率
- n : 熱電モジュールを構成する熱電素子の対数
- R_M : 熱電モジュール1個の電気抵抗
- T_M : 熱電モジュールの絶対温度
- R_W : 熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗
- T_W : 導線の絶対温度
- R_A : 増幅器の等価雑音抵抗
- T_A : 標準雑音温度
- k : ボルツマン定数
- f : 測定する周波数帯域幅
- κ_P : P型半導体の熱伝導率
- κ_N : N型半導体の熱伝導率
- $S(V/K)$: 熱電材料のゼーベック係数
- $K_M(W/K)$: n 対の熱電素子を介した熱伝導による、熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス
- $K_A(W/K)$: 気体などの熱伝導と対流および熱放射による熱コンダクタンスとした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

に基づいて、 L/A 比と対数 n を選択することを特徴とする方法が挙げられる。

【0029】

このような方法を好適に実施するためには、熱電モジュールの熱電素子の L/A 比 (L :長さ、 A :断面積) および対数 n を変数として熱流分解能を算出する関数を備え、この

10

20

30

40

50

関数に L/A 比および対数 n の値が与えられ、計算を実行することによって熱流分解能を算出するように構成された設計用プログラムを用いることが有効である。

【0030】

上記のような熱流分解能に関する関数を適用して L/A 比と対数 n を選択すれば、熱流分解能（雑音/熱量計感度）を 10 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択することが容易となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

【0031】

或いは、熱流分解能（雑音/熱量計感度）を 5 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択することも可能となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

10

【0032】

さらには、熱流分解能（雑音/熱量計感度）を 1 nW 以下となるように L/A 比と対数 n を選択することも可能となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

【0033】

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られず、熱電モジュールの一部に適用することもできる。この場合は熱流分解能を小さくする効果は減少するが、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすことができる。

20

【発明の効果】

【0034】

本発明は、以上説明した方法、構成であるから、熱量計を超高感度にしようとした際に無視できなくなる気体などの熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスや熱電モジュールの熱雑音を適切に取り扱って、熱電素子に複雑な構造を採用せずとも、従来に比して熱量計の熱流分解能を 10 nW 以下、好ましくは 5 nW 、更に好ましくは 1 nW 以下にまで飛躍的に高めることが可能となる。そして、このような高性能の熱量計を実現することによって、温度の走査速度を遅くしても熱電モジュールから十分な熱起電力を得ることができ、蛋白質の熱変性などの微小な熱異常を精度良く測定することができ、生体試料や皮膚角層、液晶を始めとして、様々な測定対象に適用して有用なものとなる。

30

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の方法を概念的に示す図。

【図2】本発明の一実施形態に係る示差走査熱量計を示す図。

【図3】同熱量計を構成する熱電モジュールを示す図。

【図4】同熱電モジュールの模式的な構成図。

【図5】同熱電モジュールを構成する熱電素子に関する説明図。

【図6】同熱電モジュールの熱コンダクタンスに関する説明図。

【図7】同熱電モジュールの使用の態様を示す図。

【図8】同熱電モジュールに関し、熱量計感度の L/A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフ。

40

【図9】同熱電モジュールに関し、雑音 (V) の L/A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフ。

【図10】同熱電モジュールに関し、熱流分解能 (W) の L/A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフ。

【図11】試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での雑音の値を示した表。

【図12】試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での熱流分解能の値を示した表。

【図13】本発明を用いた示差走査熱量計によるベースラインを例示するグラフ。

50

【図14】本発明を用いた示差走査熱量計による雑音を例示するグラフ。

【図15】本発明を用いた示差走査熱量計による測定例を示すグラフ。

【図16】一般的な熱流束示差走査熱量計（熱流束DSC）の装置構成を示す全体構成図。

【図17】熱電材料にPb-Teを用いた時の熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図18】熱電材料にSi-Geを用いた時の熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図19】熱電材料にBi₂Te₃系を用い、熱浴温度が175Kの時の熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

10

【図20】熱電材料にBi₂Te₃系を用い、熱浴温度が338Kの時の熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図21】熱電材料にBi₂Te₃系を用い、熱浴温度が520Kの時の熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図22】Sを小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図23】Sを大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図24】 $P = N$ として、 P 、 N を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

20

【図25】 $P = N$ として、 P 、 N を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図26】 $P = N$ として、 P 、 N を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図27】 $P = N$ として、 P 、 N を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図28】 R_A を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図29】 R_A を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

30

【図30】 f を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図31】 f を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図32】 R_W を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図33】 R_W を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図34】 K_A を小さくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

40

【図35】 K_A を大きくしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図36】 T_M を低くしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【図37】 T_M を高くしたときの熱流分解能（W）のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明の一実施形態を、図面を参照して説明する。

【0037】

50

図2は、試料Xと基準物質Yとの温度差を検出する示差走査熱量計に本発明を適用したもので、気密容器Cの内部空間S₁に、温度調節用熱電モジュール（ペルチェ素子）5を介してアルミニウム製の外側シェル4が配置されている。ここで試料Xも基準物質Yも本発明に言う「試料」に該当するものである。外側シェル4の底部には温度調節用の白金抵抗温度計10が埋設され、これがプログラム温度調節器11で読み取られて、プログラム温度調節器11がバイポーラ電源12を通じて外側シェル4の底部が所望の温度になるように温度調整用熱電モジュール5に供給する電流をフィードバック制御している。外側シェル4の内部空間S₁には更にアルミニウム製の内側シェル3が底部を外側シェル4の底部に熱抵抗体34を介して配置されている。気密容器Cは上下に開閉可能な半割り構造とされ、シェル3、4は内部空間S₂、S₃を上下に開閉可能な蓋構造とされていて、何れも蓋着時に内部空間S₁、S₂、S₃を閉止するものである。そして、内側シェル3の内部空間S₃に、熱浴としての役割をなす銅製のブロック21と、銅製の蓋22からなる試料ホルダー2が、底部を内側シェル3の底部に熱抵抗体23を介して配置されている。上記のような構造は、外側の温度の揺らぎを試料X、Yに極力影響を及ぼさないように減衰させるための熱的高周波遮断フィルターとして働き、素材としてはアルミニウム以外の他の素材を用いてもよい。ブロック21は熱浴としての役割を果たすものであれば他の素材を用いることができる。

【0038】

この試料ホルダー2を構成するブロック21は、上方に開口する状態で2つの試料収容空間S₄、S₄を有し、蓋22を着脱することによって当該試料収容空間S₄、S₄を開閉可能としている。ブロック21の内部には白金抵抗温度計8が埋設されており、これがデジタル抵抗計9によって読み取られる。

【0039】

そして、試料収容空間S₄、S₄内に熱電モジュール1、1'を配置し、一方の熱電モジュール1の検出端に測定対象である試料Xを、他方の熱電モジュール1'の検出端に基準物質（基準試料）Yをそれぞれ配置して、これらの熱起電力差を取り出し、チョッパ型増幅器（超低雑音増幅器）6で増幅して、デジタル電圧計7で熱起電力差として表示または記録するようにしている。チョッパ型増幅器は、直流信号を一定の周波数で断続して交流信号に変換し、交流増幅した後、位相弁別整流して直流に戻す超低雑音の直流増幅器であり、1nW以下の熱流分解能を実現するために、電圧計の分解能を1nV以下に高めるものである。

【0040】

このような構成において、本実施形態は、従来の熱量計に比してその感度を飛躍的に高めるために、熱電モジュール1（1'）を最適化することを試みる。一般に、熱電冷却用に設計されている市販の小型熱電モジュールは、既述したように熱量測定には最適化されておらず、熱量測定に最適化された熱電モジュールを用いた熱量計はいまだ開発されていないばかりか、熱量測定用に最適化するという着眼さえ見当たらない。

【0041】

そこで、熱量計に適した熱電モジュールの条件を理論的に検討し、実際に試作してその効果を高めることとした。

【0042】

熱流センサーとして用いる熱電モジュール1（1'）は、図3に示すように、導電性部材である上下の金属板14、15の間に熱電モジュールを構成する1対の熱電素子であるP型熱電素子（P型半導体）16とN型熱電素子（N型半導体）17を交互に型となるように接続したものである。そして、金属板14、15および熱電素子16、17は電気絶縁性の基板18、19によって挟み込まれている。

【0043】

この熱電モジュール1（1'）を熱量計の熱流センサーとして用いる場合、熱流分解能を小さくするためには熱量計感度を高くする必要がある。ただし、以下の考察のように、熱量計感度を極限まで高くしようとすると熱雑音の影響が無視できなくなるため、これら

10

20

30

40

50

双方の観点から、熱電モジュールを最適化しなければならない。

【0044】

半導体16、17には、ゼーベック係数が大きいBi-Te系半導体を採用し、図2に示す熱浴21と試料Xの間、および、熱浴21と基準物質Yの間に熱流センサーとして配置する。

【0045】

次に、熱流分解能の導出過程について説明する。

【0046】

熱電モジュール1(1')を熱量計の熱流センサーとして用いる場合、図4に示すように、熱流Q(W)を加えたときに発生する電圧V(V)の比である熱量計感度(V/W)は次のように導かれる。熱電材料のゼーベック係数をS(V/K)とし、熱電素子16、17の対数をnとすると、熱電モジュール1(1')の両面に温度差T(K)が生じたときに発生する電圧V(V)はnS T(V)となる。熱電モジュール1(1')の基板18、19間の熱コンダクタンスをK(W/K)とすると、試料が熱流Q(W)を吸発熱したときに生じる温度差T(K)はQ/K(K)となる。よって、熱量計感度は、

$$\text{熱量計感度}(V/W) = \frac{\text{発生する電圧}\Delta V(V)}{\text{熱流}Q(W)} = \frac{nS}{K}(V/W), \quad (1)$$

で表される。ここで、図5に示すようにP型熱電素子の断面積をA_P、長さをL_P、N型熱電素子の断面積をA_N、長さをL_Nとする。ここでは熱電素子を四角柱としているが、他の角柱、円柱、楕円柱などでもよい。P型半導体の熱伝導率をκ_P、N型半導体の熱伝導率をκ_Nとすると、1対の熱電素子(単素子対)13による熱電モジュールの基板18、19間の熱コンダクタンスK₀(W/K)は、

$$K_0 = \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \quad (2)$$

となる。したがって、図4に示すn個の単素子対13₁、13₂、...、13_nによる熱電モジュール1(1')の基板18、19間の熱コンダクタンスK_M(W/K)は、半田などによる接合部の熱抵抗は無視できるとすると、

$$K_M = nK_0 = n \left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) \quad (3)$$

で表される。従来の熱電モジュールでは、上記熱コンダクタンスK_Mが、周囲気体または熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、対流、熱放射などによる熱コンダクタンスK_Aに比べて非常に大きかったので、熱コンダクタンスK_Aは無視できたが、感度を極限まで高くするためにK_Mを小さくすると、K_Aの値を無視できなくなり、考慮しなければならない。

【0047】

図6において、熱電モジュール1(1')を構成する熱電素子13の両面18、19間の熱コンダクタンスと熱電素子16、17による熱コンダクタンスを含む熱コンダクタンスK_Mの経路を実線で、気体などによる熱浴と熱電モジュールの相関に基づく熱コンダクタンスK_Aの経路を点線で示す。熱電素子16、17は脆いので、熱電素子16、17間に樹脂を充填するなどして補強する場合は、その樹脂などの補強材の熱コンダクタンスはK_Aに含めるとする。

【0048】

そこで、Kは、

$$K = K_M + K_A = n \left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + K_A \quad (4)$$

と表される。よって、熱量計感度は(1)式に(4)式を代入して

10

20

30

40

50

$$\text{熱量計感度(V/W)} = \frac{nS}{K_M + K_A} = \frac{S}{\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N}\right) + \frac{K_A}{n}} \quad (5)$$

で表される。ところが、熱電モジュールの性能を極限まで追求するために、 nW オーダーの微小な熱流の測定を試みると、熱雑音が無視できなくなることがわかった。つまり、熱電モジュール1(1')の熱雑音を含めて最適化することが重要であることがわかった。熱雑音は、抵抗の大きさを R 、抵抗の絶対温度を T 、ボルツマン定数を k 、測定する周波数帯域幅を f とすると、

$$\text{熱雑音} = \sqrt{4kT\Delta f R} \quad (V) \quad (6)$$

10

で表される。そこで、図5に示すようにP型半導体の電気抵抗率を ρ_P 、N型半導体の電気抵抗率を ρ_N とすると、 n 対の熱電素子16, 17から成る熱電モジュール1(1')の電気抵抗 R_M は、

$$R_M = n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) \quad (7)$$

と表される。ここで、半田などによる接合部の電気抵抗は熱電素子16, 17の電気抵抗に比べ無視できるものとしている。熱電モジュール1(1')の絶対温度を T_M 、熱電モジュール1(1')から増幅器6までの導線60(図2参照)の抵抗を R_W 、導線60の絶対温度を T_W 、増幅器6の等価雑音抵抗を R_A 、標準雑音温度を T_A とすると、2個の熱電モジュール1, 1'を用いる図7(a)の形式の場合、これらによる雑音(V)は、

20

$$\text{雑音} = \sqrt{4k\Delta f (2T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f (2T_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

(8)

30

となる。また、1個の熱電モジュール1を用いる図7(b)の形式の場合は、

$$\text{雑音} = \sqrt{4k\Delta f (T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f (T_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

(9)

と表される。よって、熱流分解能 F (測定できる最小の熱流)は、

$$\text{熱流分解能(W)} = \frac{\text{雑音(V)}}{\text{熱量計感度(V/W)}}$$

40

$$= F (L/A, n)$$

$$= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f (2T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (2T_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (2 \text{ 個の場合}),$$

(10)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f(T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} \\
 &= \frac{1}{S} \left[\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f(T_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (1 \text{ 個の場合}), \\
 & \hspace{15em} (11)
 \end{aligned}$$

と表される。

【0049】

(10)式は熱電モジュールが2個の場合、(11)式は熱電モジュールが1個の場合であり、熱電モジュール数を
x とすると、

10

$$\begin{aligned}
 \text{雑音} &= \sqrt{4k\Delta f(xT_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f(xT_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \\
 & \hspace{15em} (12)
 \end{aligned}$$

熱流分解能 (W) = F (L / A、n)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f(xT_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} \\
 &= \frac{1}{S} \left[\left(\kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f(xT_M n \left(\rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \\
 & \hspace{15em} (13)
 \end{aligned}$$

20

と表すことができる。ここで、熱流分解能が小さいほど性能は良い。

【0050】

この結果から、L / A比を大きくすると、K₀がK_A / nより大きい場合は熱流分解能は小さくなるが、K₀がK_A / nより小さくなると、熱流分解能は大きくなる。また、対数nを大きくすると熱流分解能は大きくなるが、K_Aの影響を小さくできる。

30

【0051】

本実施形態は、熱電モジュール1を構成する熱電素子のL / A比(L : 長さ、A : 断面積)および対数nを変数として熱流分解能を算出する関数{上記(10)式、(11)式、あるいは(13式)}を実行するためのプログラムを設計用プログラムとしてコンピュータのメモリに書き込み、必要な定数に現実的な値を与えた上で、L / A比および対数nの値をインターフェースを通じて適宜入力、若しくはプログラム中でL / A比および対数nの値を繰り返し入力することによって、CPUに熱流分解能を算出させている。上記プログラムが記録媒体を介してコンピュータに供給される場合には、記録媒体に記録されたプログラムも本発明に該当する。記録媒体としては、例えば、フレキシブルディスク、ハードディスク、ソリッドステートディスク、光ディスク、光磁気ディスク、CD-ROM、CD-R、ブルーレイディスク、磁気テープ、不揮発性のメモ리카ード、ROMを用いることができる。また、コンピュータが読み出したプログラムのプログラムコードの指示に基づき、コンピュータ上にて稼動しているOSなどが実際の処理の一部または全部を行い、その処理によって本発明の機能が実現される場合にも本発明に含まれる。

40

【0052】

この実施形態では、各パラメータに以下の値を用いて実際の計算をしている。

ゼーベック係数 $S = 0.40 \text{ mV K}^{-1}$

熱伝導率 $\rho_P = \rho_N = 1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

電気抵抗率 $\rho_P = \rho_N = 10.2 \text{ } \mu\text{ m}$

増幅器の等価雑音抵抗 $R_A = 20$

50

導線の抵抗 $R_w = 0.15$

熱コンダクタンス $K_A = 5 \times 10^{-4} \text{ W K}^{-1}$

温度 $T = 273 \text{ K}$

【0053】

また、以下は熱電素子およびモジュールの具体的な一実施態様である。

熱電素子のサイズ ($L/A = 50$) : $L = 1.3 \text{ mm}$ 、 $A = (0.16 \text{ mm})^2$

モジュールサイズ ($n = 32$) : $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$

【0054】

ただし、 10 nW 以下になるパラメータの範囲は上記よりも広く、下記は少なくともその範囲に含まれるものである。

ゼーベック係数 $S = 0.01 \sim 1 \text{ mV K}^{-1}$

熱伝導率 $\rho = \frac{1}{N} = 1 \sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

電気抵抗率 $\rho = \frac{1}{N} = 1 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-2} \text{ m}$

増幅器の等価雑音抵抗 $R_A = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^6$

増幅器の周波数帯域幅 $f = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^3 \text{ Hz}$

導線の抵抗 $R_w = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^6$

熱コンダクタンス $K_A = 1 \times 10^{-8} \sim 0.7 \text{ W K}^{-1}$

温度 $T = 30 \sim 1300 \text{ K}$

【0055】

また、モジュール最適サイズについては、応答速度の点からはモジュールは小さいほど良いが、試料を載せ難くなるので、縦横は $3 \sim 6 \text{ mm}$ 程度が適当である。上の基板は薄いほど良い。

【0056】

高さについては強度面以外に特に最適サイズはないが、上下の基板の間隔が狭いと、周囲雰囲気による熱コンダクタンス K_A が大きくなって熱量計感度が小さくなるので、 1 m 以上ある方が望ましい。

【0057】

図8は、Bi-Te系熱電素子16、17の材料の熱伝導率、抵抗率、気体などによる熱伝導 K_A 、導線の抵抗 R_w 、増幅器の等価雑音抵抗 R_A などに現実的な値を入れて熱量計感度 (V/W) を計算したときの熱量計感度の L/A 比と対数 n に対する依存性をグラフにしたものである。

【0058】

また、図9は、同様にして雑音 (V) の L/A 比と対数 n に対する依存性をグラフにしたものである。

【0059】

これらのグラフ及び式(5)、(8)、(9)などからわかるように、 L/A 比を大きくすると熱量計感度 (V/W) は大きくなるが、雑音 (V) が大きくなる。対数 n については、 n を大きくすると熱量計感度 (V/W) は大きくなるが、雑音 (V) が大きくなる。対数 n が小さ過ぎると、熱コンダクタンス K_M が熱コンダクタンス K_A より小さくなり、熱コンダクタンス K_A が支配的となって、熱量計感度 (V/W) は頭打ちになることがわかった。

【0060】

また、対数 n が L/A 比を小さくすると雑音は小さくなるが、図7(a)の構成では $2R_M$ が $R_A - R_w$ より小さくなると、また図7(b)の構成では R_M が $R_A - R_w$ より小さくなると、ほとんど改善されないこともわかった。したがって、図7(a)の構成では $2R_M \geq R_A - R_w$ 、また図7(b)の構成では $R_M \geq R_A - R_w$ 、あるいは x 個の熱電モジュールを用いるときには $xR_M \geq R_A - R_w$ は好適な条件の一つとなり得る。この熱電モジュールの電気抵抗 R_M については、図7(a)の場合は $2R_M \geq R_A - R_w$ 、図7(b)の場合は $R_M \geq R_A - R_w$ 、 x 個の場合は $xR_M \geq R_A - R_w$ を適切な一例として挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0061】

以上により、この熱電モジュール1、1'は、温度制御された熱浴である試料ホルダー2に熱電モジュール1、1'を介して熱の出入りが行われるように試料X、Yを設け、熱電モジュール1、1'の所定位置で試料1、1'に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出すことを目的として、その熱電モジュール1、1'を、一对のP型熱電素子16とN型熱電素子17を基板18、19間で交互に型となるようにn対接続したことにより、熱電モジュール1、1'が占有する周囲雰囲気または熱電モジュール1、1'を構成する熱電素子16、17間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス K_A と熱電モジュール1、1'の基板18、19間の熱コンダクタンス K_M とに応じた熱電モジュール1、1'の熱量計感度と、熱電モジュール1、1'の電気抵抗に基づく雑音とが、熱電モジュール1、1'を構成する熱電素子16、17の L/A 比(L :長さ、 A :断面積)および熱電素子の対数 n に依存する構造となっているものである。そして、ちょうど良い L/A 比、対数 n の値が存在すること、そして本実施形態によればこれを簡単、適切に選択できることが判明した。

10

【0062】

図10は、式(10)に基づき、熱流分解能(W)の L/A 比と対数 n に対する依存性をグラフにしたもので、熱電材料の熱伝導率、抵抗率、気体などによる熱コンダクタンス K_A 、導線の抵抗 R_W 、増幅器の等価雑音抵抗などを与えれば、熱量計に最適な熱電モジュール型熱流センサーの対数 n 、 L/A 比を求めることができる。

20

【0063】

これら図8、図9及び図10の描画機能は、上記設計プログラムの機能の一部に備わっており、コンピュータはプログラムの実行によって、これらの図をディスプレイやモニター画面上に表示し、或いは要求に応じてプリントデータやイメージデータとしてプリンタや各種ストレージに出力することができる。

【0064】

図示例に基づけば、例えば対数 $n = (8, 32)$ の下で L/A 比を変化させていったときの熱流分解能の飽和値はそれぞれ($0.22nW$, $0.18nW$)程度であり、ほぼ飽和すれば L/A 比の選択は任意となるので、 L/A 比を自由に選択することができる。図10(a)の例で言えば 100mm^{-1} 以上であれば熱流分解能の値はほぼ飽和状態であるため、 L/A 比の選択は自由となる。飽和領域から外れても、例えば図10(b)において飽和値の50倍程度であれば、熱流分解能は $10nW$ 程度であり、10倍程度以内であれば、熱流分解能は $2nW$ 程度と良好であり、しかも L/A 比は 10mm^{-1} 以上であれば選択は自由となるので、より設計自由度が向上したものになる。飽和値の5倍程度以内であれば、熱流分解能は $1nW$ 程度と更に良好になる。例えば、機械的な強度の観点から L/A 比を 100mm^{-1} 以下に抑える必要があるときにも、 L/A 比は 10mm^{-1} を下限として選択の範囲は十分に広い。

30

【0065】

ただ、図10(b)より $n = 1 \sim 2$ で熱流分解能が悪くなり、図10(a)(b)より L/A 比 $= 6\text{mm}^{-1}$ 未満では熱流分解能が悪くなることを考えれば、 L/A 比を 6mm^{-1} 以上、対数 n を4以上に設定することが好ましい。

40

【0066】

さらに言えば、図8より $n = 10 \sim 24$ 以上では熱量計感度が飽和し、図9より $n = 10 \sim 24$ 以上では雑音が増加、図10(b)より $n = 10 \sim 24$ で熱流分解能が悪くなる。また、 L/A 比 $= 1000\text{mm}^{-1}$ を超えると機械的強度が弱くなる。故に L/A 比を $6 \sim 1000$ 以下および対数 n を $4 \sim 5 \sim 12$ 以下に設定することが好ましいと言える。

【0067】

但し、対数 n を $5 \sim 12$ までとすると、熱電モジュールの熱伝導 K_M が空気等の熱伝導 K_A よりも大きい方がよい($K_M > K_A$)という条件からは、対数の上限を制限すると $K_M > K_A$ を大きく出来なくなるので、 L/A が大きいときに $K_M > K_A$ を満たさなくなる可能性が

50

ある。

【 0 0 6 8 】

例えば、試作機では L/A が 50、対数 64 のときに、 K_M K_A となることを実験的に確かめたため、 L/A が 100 の場合は対数 128 のときに、 L/A が 200 の場合は対数 256 のときに、それぞれ K_M K_A になると推測される。ただ、材料によっては K_M K_A を満たさない場合もでてくることから、 K_M K_A を満たす範囲で対数 n を 512 より大きくすることを排除するものではない。

【 0 0 6 9 】

なお、図 11 は試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での雑音の値を示したものであり、図 12 は試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での熱流分解能の値を示したものである。図 8 ~ 図 10 において符号 30、31 で示す位置は図 11、図 12 における試作条件と同様の条件を与えた際の計算値を示している。図 11 に示したデータでは、何れも 5 nW オーダー以下まで熱流分解能が高められていることが確認でき、さらに図 12 に示したデータでは、何れも 1 nW オーダー以下まで熱流分解能が高められていることが確認できている。特に、この熱電モジュールの試作の場合、対数 = 32、 L/A 比 = 50 mm⁻¹ を採用したときに熱流分解能を 0.24 nW と最良にできることも確認された。この値は、従来一般的な熱量計の分解能の 1/4000 にもなり、従来最も精度の高いものと比べても 1/40 と超高性能のレベルが達成されている。また、少なくとも -30 ~ 170 の範囲は適正な動作温度であることも実験にて確認できている。勿論、 L/A 比 = 50 mm⁻¹ 以上、対数 n を 32 以上としたものもこれに準ずる性能を期待できる。特に対数 64 は上記に準ずる効果が得られ、さらに上述した図 10 (b) の考察を踏まえれば、 L/A 比を 50 ~ 1000 mm⁻¹ とし、対数 n を 32 ~ 256 以下とする設定も効果的な範囲となり得る。

【 0 0 7 0 】

但し、熱流計では電子モジュールに試料を載置しなければならないことを考えると、 L/A 比をもう少し大きい 500 mm⁻¹ 以下あるいは 200 mm⁻¹ 以下に留めておくことも望ましい。

【 0 0 7 1 】

対数 n も、所要の熱流分解能が得られる範囲で選択の幅があることも確認でき、 L/A 比との兼ね合いでコストや強度などの観点から最適な対数 n を選択することもできるようになる。

【 0 0 7 2 】

なお、図 10 からすれば、もう少し対数を増やし (例えば、 $n = 64$ 、128)、 L/A 比を 100 mm⁻¹ 以上にすれば、熱流分解能を更に高め得る可能性がある事も読み取ることができる。

【 0 0 7 3 】

このように分解能が飛躍的に高められた要因は、温度制御された熱浴 21 に、熱電素子 16、17 を電氣的に配線する金属板 14、15 ならびに前記熱電素子 16、17 および金属板 14、15 を挟み込む基板 18、19 を有する熱電モジュール 1 (1') を介して試料 X、Y を設け、熱電モジュール 1 (1') の所定位置で該試料 X、Y の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、当該熱電モジュール 1 (1') が占有する周囲雰囲気または熱電モジュール 1 (1') を構成する熱電素子 16、17 間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気との対流、周辺雰囲気を通じた熱放射による熱コンダクタンス K_A と熱電モジュール 1 (1') の熱コンダクタンス (基板 18、19 間の熱コンダクタンス) K_M とを考慮し、且つ熱雑音を考慮して、当該モジュール 1 (1') の熱電対 13 を構成する熱電素子 16、17 の L/A 比 (L : 長さ、 A : 断面積) および対数 n を変数とする熱流分解能 (= 雑音 / 熱量計感度) の関数 $F(L/A, n)$ を定義し、この関数 F に基づいて、 L/A 比と対数 n を選択するようにしたことにある。

【 0 0 7 4 】

なお、図 13 に本発明を用いた示差走査熱量計によるベースラインを例示する。同図は

試料と基準試料がない状態で、熱流のベースラインを走査速度 0.1 K/min で測定したものである。

【0075】

また、図14は本発明を用いた示差走査熱量計による雑音の例である。試料と基準試料がない状態で、熱流のベースラインを走査速度 0.1 K/min で測定した図13に対して、そのベースラインを2次曲線でフィットし、その2次曲線との残差を示すものである。

【0076】

さらに、図15は本発明を用いた示差走査熱量計による測定例を示す。直鎖炭化水素 n -テトラコサン ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$) の結晶相から回転相の相転移と回転相から液体相への相転移における熱流を測定した。測定は $13 \mu\text{g}$ という極微量な試料を用いて行った。感度を示すために、回転相から液体相への相転移の直ぐ上の温度における熱流曲線を拡大して示した。雑音の大きさは 1 nW 以下であることがわかる。

10

【0077】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は熱流束 DSC だけではなく入力補償 DSC 、等温熱量計などにも適用することが可能であり、また、試料と基準物質との温度差を検知する示差走査熱量計を構成する場合に限らず、測定対象である試料の温度を単体で検知する場合などにも有効に適用することができる。

【0078】

また、試料が大きい場合は熱電モジュールを複数個に分割することができる。その場合は、対数 n は分割した複数個の熱電モジュールの対数の和とすればよい。

20

【0079】

さらに、熱電モジュールが占有する周辺雰囲気を減圧する減圧手段200(図2参照)を熱量計に備えると、気体の熱伝導や対流による熱コンダクタンス K_A の影響を低減し、熱流分解能をより有効に高めることができる。

【0080】

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られず、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすために、熱流分解能を向上するという効果は減少するが、熱電モジュールの一部に適用することもできる。

30

【0081】

その他、熱電モジュール以外の熱電素子を用いてサーモパイルを構成するなど、各部の具体的な構成などは上述した実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形が可能である。

【0082】

なお、上記の実施形態において、熱電材料にはテルライド系である Bi-Te 系半導体 (Bi_2Te_3 系) を採用したが、熱電材料はこれに限られるものではない。例えば、 Pb-Te 系、 Si-Ge 系等がある。

【0083】

温度 300 K 付近における、これらの熱電材料を用いた時の熱流分解能の L/A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフを図17~図18に示す。これらのグラフから、熱流分解能は各材料で異なってはいるものの、感度の良い L/A 比と対数 n の値の範囲はほぼ同じであり、それぞれの材料にちょうど良い L/A 比、対数 n の値が存在すること、これを簡単、適切に選択でき、熱量計に最適な対数 n 、 L/A 比を求められることがわかる。

40

【0084】

さらに、データは挙げていないが、熱電材料としては他にも、 AgSbTe_2 、 $\text{AgSbTe}_2\text{-GeTe}$ 等のテルライド系、 CrSi_2 、 MnSi 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$ 等のシリサイド系、 CoSi 等のスツケルダイト系、 $(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.7})\text{NiSn}$ などのハーフホイスラー金属系、 CaB_6 、 SrB_6 等のホウ素化合物系、 Na_xCoO_2 等の層状コバルト酸化物系、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 等の酸化チタン系、亜鉛アンチモ

50

ン系、クラスター固体、酸化亜鉛系、自然超格子系、アモルファス、人工超格子系等、また、金属としてクロメル、アルメル、コンスタンタン等が考えられる。

【0085】

また、熱流分解能は温度 T_M に依存して変化する。例えば、熱電材料に Bi_2Te_3 系を用いた場合の、温度 $T_M = 175\text{ K}$ 、 338 K 、 520 K の時の熱流分解能の L/A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフを図19～図21に示す。この場合は、 $T_M = 520\text{ K}$ の時の感度が悪くなっている。

【0086】

なお、上記パラメータの妥当な範囲を探索するために、 Bi_2Te_3 系を用いた試作機のパラメータを標準として、つまり

$$\text{ゼーベック係数 } S = 0.40\text{ mV K}^{-1}$$

$$\text{熱伝導率 } \rho = \rho_N = 1.35\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$\text{電気抵抗率 } \rho = \rho_N = 10.2\text{ }\mu\text{ m}$$

$$\text{増幅器の等価雑音抵抗 } R_A = 20$$

$$\text{導線の抵抗 } R_w = 0.15$$

$$\text{熱コンダクタンス } K_A = 5 \times 10^{-4}\text{ W K}^{-1}$$

$$\text{温度 } T = 273\text{ K}$$

等の値を用いて、 10 nW 以下になる領域を図22～図37に示している。その場合、便宜的に複数のパラメータを同時に変えることはやめて、標準の条件から1個だけ変えて探索している。

【産業上の利用可能性】

【0087】

以上に詳述した本発明によれば、熱量計を超高感度にしようとした際に無視できなくなる気体などの熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスや熱電モジュールの熱雑音を適切に取り扱って、熱電素子に複雑な構造を採用せずとも、従来に比して熱量計の熱流分解能を 10 nW 以下、好ましくは 5 nW 、更に好ましくは 1 nW 以下にまで飛躍的に高めることが可能となる。そして、このような高性能の熱量計を実現することによって、温度の走査速度を遅くしても熱電モジュールから十分な熱起電力を得ることができ、蛋白質の熱変性などの微小な熱異常を精度良く測定することができ、生体試料や皮膚角層、液晶を始めとして、様々な測定対象に適用して有用なものとなる。

【符号の説明】

【0088】

21...熱浴

1、1'...熱電モジュール

n ...熱電モジュールを構成する熱電素子の対数

K ...熱電モジュールの基板18、19間の熱コンダクタンス

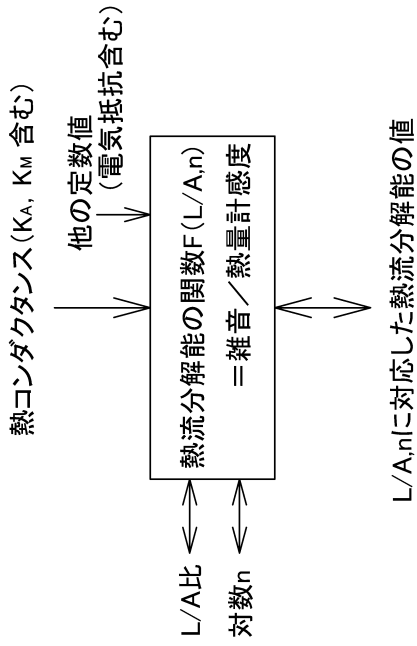
K_A ...熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス

10

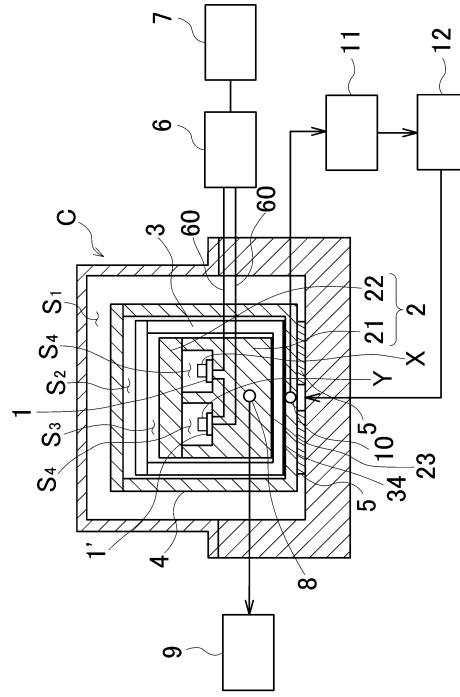
20

30

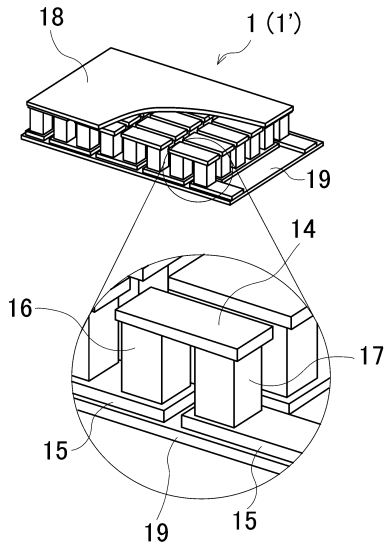
【 図 1 】



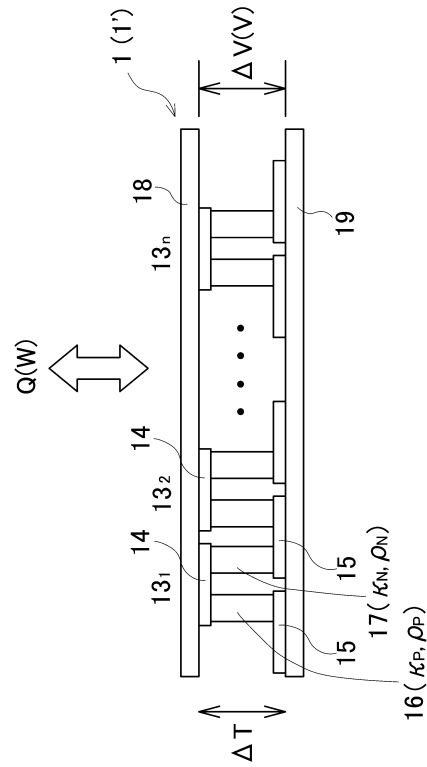
【 図 2 】



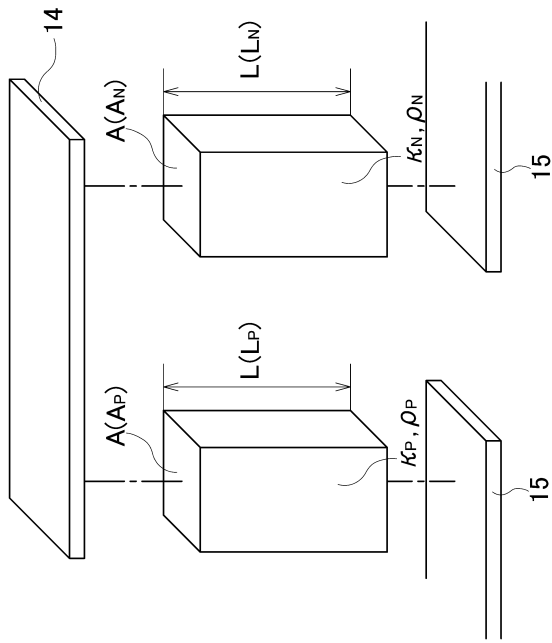
【 図 3 】



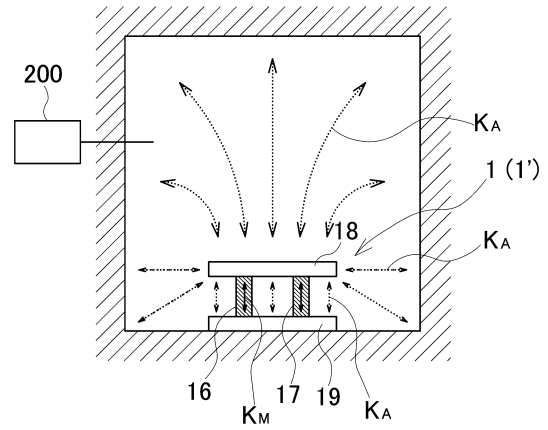
【 図 4 】



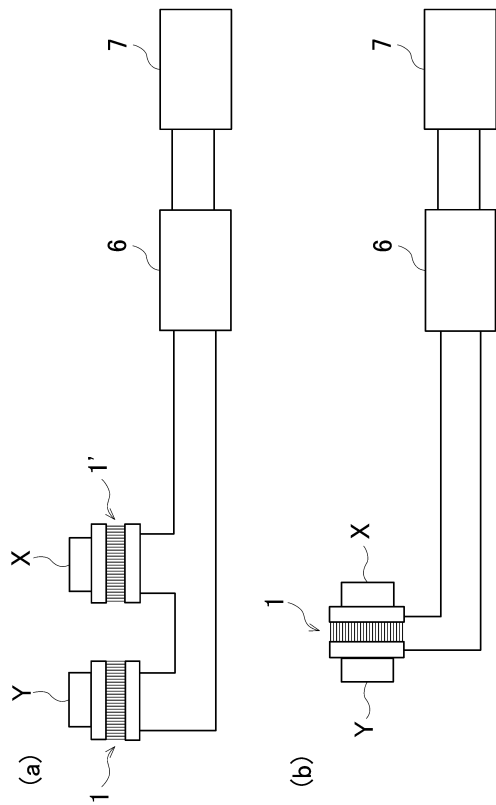
【図5】



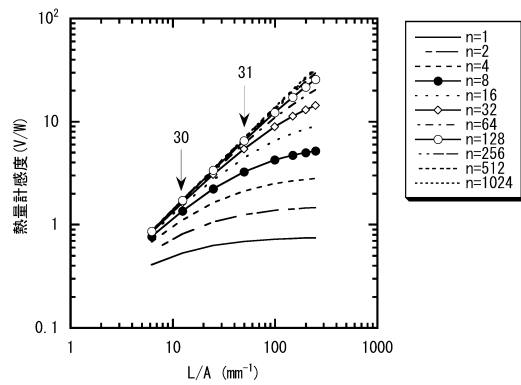
【図6】



【図7】

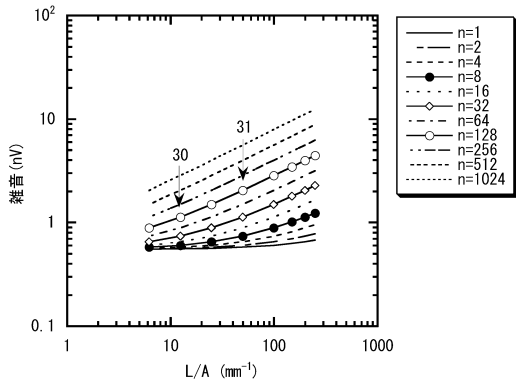


【図8】

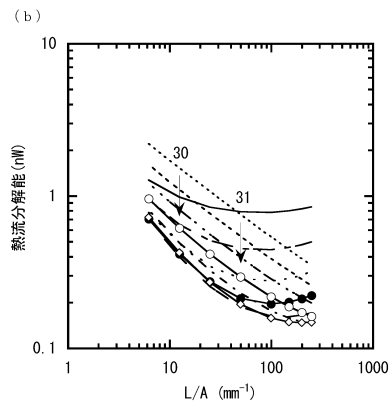
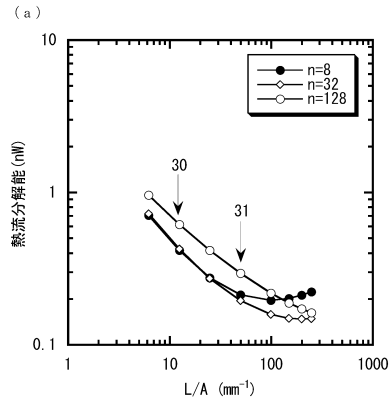


30 : 試作した熱電モジュール
 31 : 試作した熱電モジュール

【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】

雑音

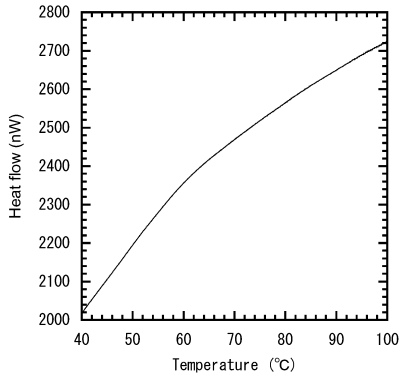
		L/A(mm ⁻¹)	
		12.5	50
対数	8対	±0.8nV	±2.9nV
	32対	±1.1nV	±1.3nV
	128対	±1.1nV	±4.7nV

【 図 12 】

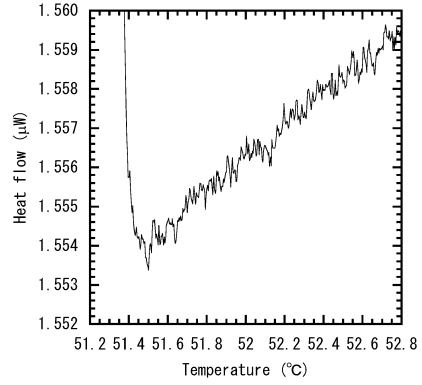
熱流分解能

		L/A(mm ⁻¹)	
		12.5	50
対数	8対	±0.53nW	±0.88nW
	32対	±0.64nW	±0.24nW
	128対	±0.61nW	±0.72nW

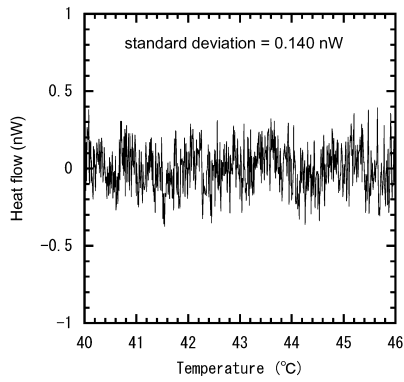
【 図 1 3 】



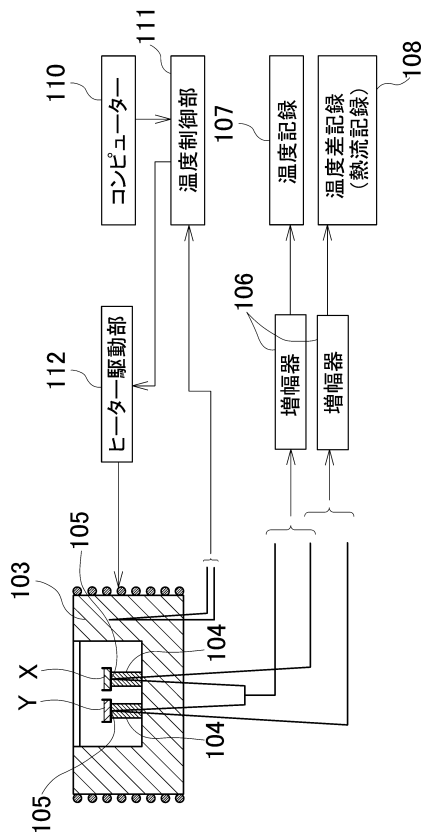
【 図 1 5 】



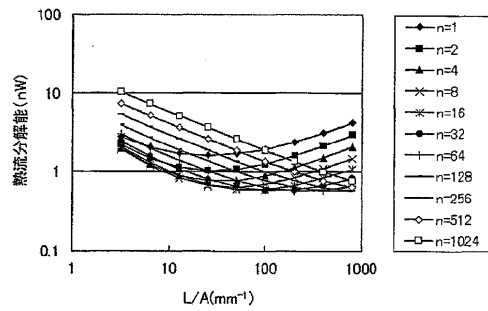
【 図 1 4 】



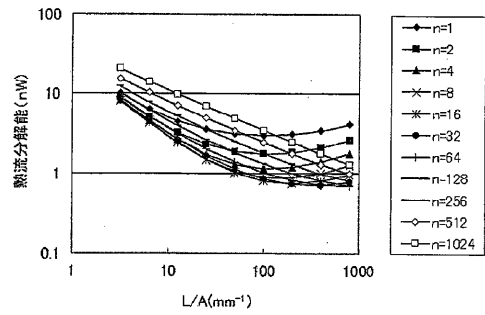
【 図 1 6 】



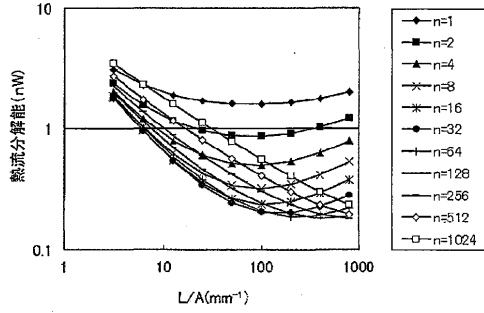
【 図 1 7 】



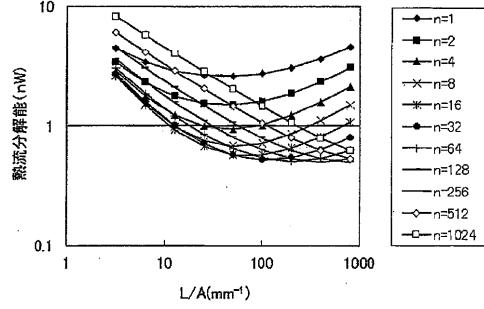
【 図 1 8 】



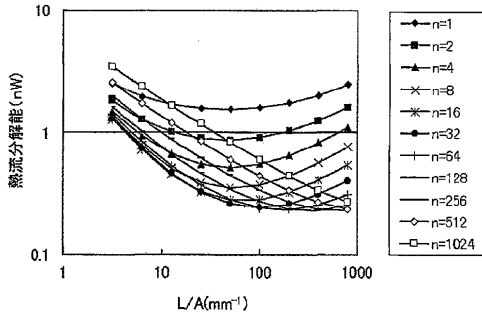
【 図 19 】



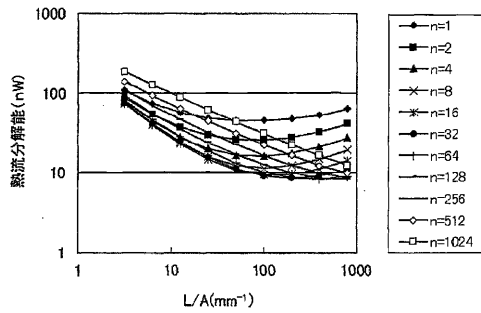
【 図 21 】



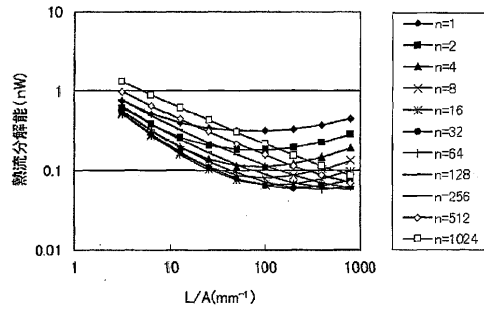
【 図 20 】



【 図 22 】



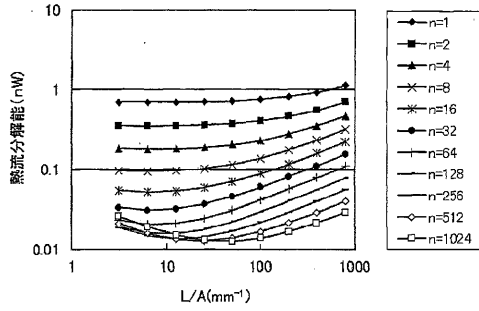
【 図 23 】



T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.007
K_s (W/K)	5×10^{-4}
R_s (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_w (Ω)	0.15

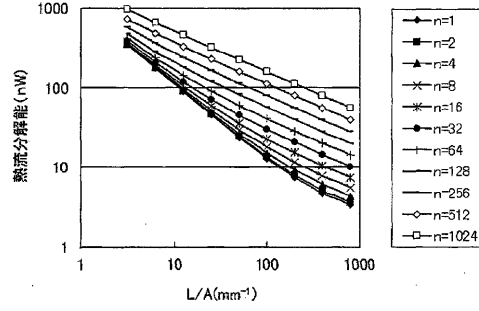
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	1
K_s (W/K)	5×10^{-4}
R_s (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_w (Ω)	0.15

【 図 2 4 】



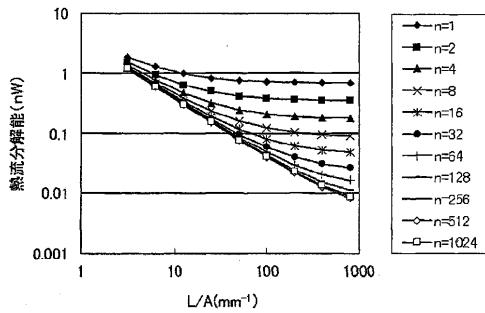
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	0.01
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 2 5 】



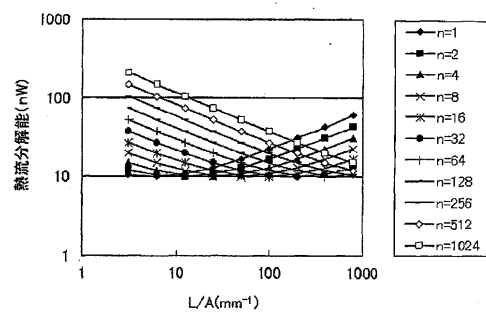
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	400
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 2 6 】



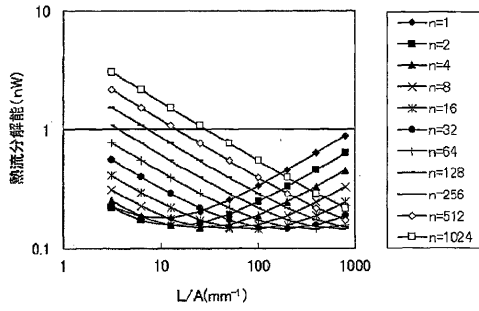
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	0.01
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 2 7 】



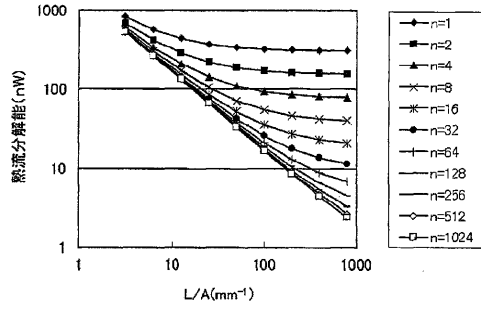
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	49000
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 2 8 】



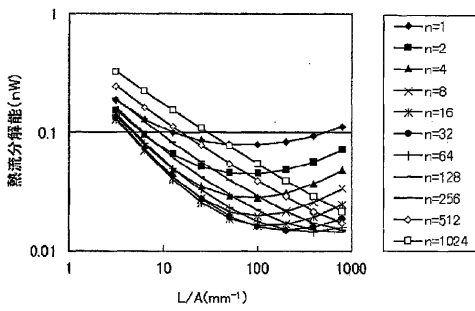
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	0.01
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 2 9 】



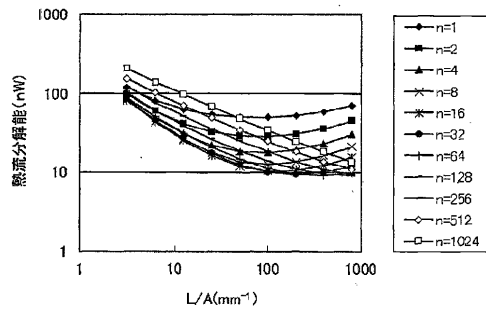
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	4×10^0
Δf (Hz)	1
R_W (Ω)	0.15

【 図 3 0 】



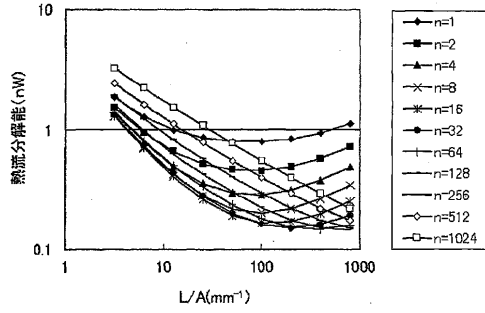
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	0.01
R_W (Ω)	0.15

【 図 3 1 】



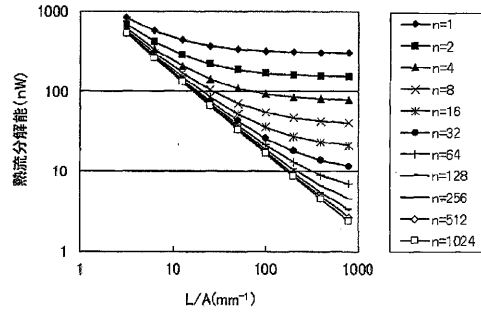
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_A (Ω)	20
Δf (Hz)	4000
R_W (Ω)	0.15

【 図 3 2 】



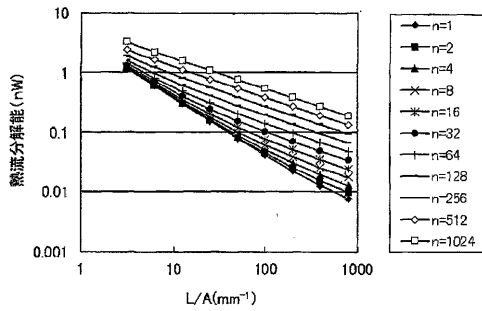
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_N (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_N (Ω)	0.01

【 図 3 3 】



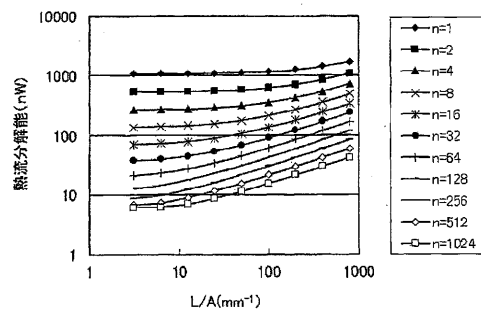
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	5×10^{-4}
R_N (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_N (Ω)	4×10^2

【 図 3 4 】



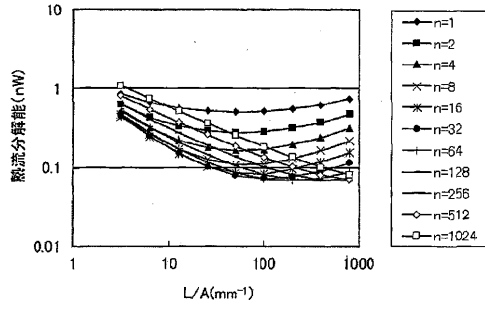
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	1×10^{-4}
R_N (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_N (Ω)	0.15

【 図 3 5 】



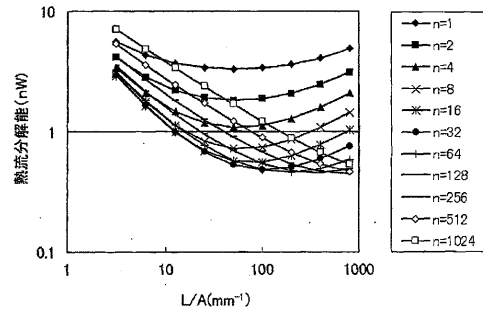
T_M (K)	273
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_N (W/K)	0.77
R_N (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_N (Ω)	0.15

【 図 3 6 】



T_M (K)	30
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_k (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_w (Ω)	0.15

【 図 3 7 】



T_M (K)	1300
ρ_p, ρ_N ($\mu\Omega m$)	10.2
κ_p, κ_N ($W m^{-1}K^{-1}$)	1.35
S (mV/K)	0.4
K_A (W/K)	5×10^{-4}
R_k (Ω)	20
Δf (Hz)	1
R_w (Ω)	0.15

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-020509(JP,A)
特開昭64-010135(JP,A)
特開2006-308335(JP,A)
特開平10-125963(JP,A)
特開平08-097472(JP,A)
特開平05-223764(JP,A)
特開2012-038980(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/00-34
G01N 25/18-32
G01K 17/00-20